

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-257416

(P2003-257416A)

(43) 公開日 平成15年9月12日 (2003.9.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-57076(P2002-57076)

(22) 出願日 平成14年3月4日(2002.3.4)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72) 発明者 森内 健

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 厨子 敏博

兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極および該正極を用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、内部ショートが発生しにくく、しかも、良好な低温特性を示すリチウムイオン二次電池を達成し得るリチウムイオン二次電池用の正極を提供する。

【解決手段】 活物質に、平均粒径が7~13 μ mのLi-Co系複合酸化物と平均粒径が1~6 μ mのLi-Co系複合酸化物とを1:0.1~1.5の割合(重量比)で含む混合物を使用し、導電材に、平均粒径が1~6 μ mの範囲内にある鱗片状黒鉛化炭素と平均粒径が0.5 μ m以下のカーボンブラックとを1:0.01~1の割合(重量比)で含む混合物を使用し、活物質と導電材の割合(重量比)を1:0.01~0.1にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体上に、活物質、導電材およびバインダーを含む合材の層を形成してなる、リチウムイオン二次電池用の正極であって、

活物質が、平均粒径が $7\sim 13\mu\text{m}$ の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物と平均粒径が $1\sim 6\mu\text{m}$ の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物とを $1:0.1\sim 1.5$ の割合（重量比）で含む混合物であり、

導電材が、平均粒径が $1\sim 6\mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛化炭素と平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下のカーボンブラックとを $1:0.01\sim 1$ の割合（重量比）で含む混合物であり、
10 活物質と導電材の割合（重量比）が $1:0.01\sim 0.1$ であることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項2】 正極、負極、当該正極と負極の間に介在するセパレータ、および、電解液を含むリチウムイオン二次電池であって、正極が請求項1記載の正極からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン二次電池用の正極およびリチウムイオン二次電池に関する。
20

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は、ニッカド電池などに比べ高エネルギー密度、高電圧を達成することができ、近年、携帯電話やノート型パソコンといった携帯機器の駆動源として急速に採用が進んでいる。

【0003】リチウムイオン二次電池の正極は、一般に、Al箔等の金属箔からなる集電体上に、活物質、導電材および結着剤を含む合材の層を形成して構成される。かかる合材の層は、通常、集電体上に活物質、導電材および結着剤を含むスラリーを塗工、乾燥し、得られた塗膜に圧延処理を施すことで形成されている。ここで、活物質としては、 LiCoO_2 等の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物（粒状物）が使用され、導電材としては、黒鉛、カーボンブラック等の炭素材料が使用されている。

【0004】活物質である $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物はその粒径が大きいほど、異常反応を起こしにくく、電池の安全性の点からは粒径が大きい方が好ましいことが知られている。しかし、その反面、粒径が大きくなると、正極の電気抵抗が高くなって電池特性（特に放電負荷特性）が低下する傾向にある。本発明者等は、活物質として粒径が大きい $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物（平均粒径が $17\mu\text{m}$ 以上）を使用し、導電材に、該 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物（粒子）の表面を被覆して該表面の導電性を高める微小粒径（平均粒径が $1\mu\text{m}$ の以下）の炭素材料（第1の導電材）と、該 $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物（粒子）の粒子間の隙間に存在して、該粒子間の導電性を高める、平均粒径が約 $5\mu\text{m}$ 以上の炭素材料（第2の導電材）を使用することで、正極の導電性を高めるようにしてきた。

【0005】一方、電池の容量を高めるには、正極内の活物質の量を増やすこととなるが、規定サイズの電池とするためには正極の厚みは所定厚み以下に制限されるので、活物質、導電材および結着剤を含む合材の層（以下、「合材層」または「正極合材層」ともいう）を圧延（圧縮）して正極を所定厚み以下に調整することが必要になる。

【0006】近時の電池の高容量化への要求は止まるところがなく、従来よりも活物質の量を更に増量して、その分、合材層をより強く圧縮（圧延）しているが、このようにして作製された正極を使用した電池において、内部ショート（正極がセパレータを突き破って負極に接触する）の発生率が高くなり、また、低温特性が低下するという問題が生じている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑み、高容量で、良好な低温特性を示し、しかも、内部ショートおよび異常反応を起こしにくい、リチウムイオン二次電池を達成し得るリチウムイオン二次電池用の正極および該正極を用いたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等の研究の結果、上記の内部ショートの問題は、合材層を高圧縮（圧延）することによって現れる合材層表面の凹凸が原因で、特定粒径範囲（平均粒径が $1\sim 6\mu\text{m}$ ）の鱗片状黒鉛化炭素を導電材に使用することで、合材層表面の凹凸差が減少する（合材の充填密度が向上する）ことを知見した。そこで、かかる特定粒径範囲の鱗片状黒鉛化炭素を導電材に使用し、電池の高容量化のために活物質（ $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物）を小粒径化することを検討したが、合材層表面の平坦化は未だ十分とはいえず、このために、更に研究をすすめた結果、活物質として比較的粒径が大きい $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の粒子群（平均粒径が $7\sim 13\mu\text{m}$ ）と、比較的粒径が小さい $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の粒子群（平均粒径が $1\sim 6\mu\text{m}$ ）とを特定の割合で使用し、さらに前記特定粒径範囲（平均粒径が $1\sim 6\mu\text{m}$ ）の鱗片状黒鉛化炭素とともに微小粒径（平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の）のカーボンブラックを導電材として使用することにより、合材層表面の十分な平坦化（内部ショートの防止）と電池の高容量化を両立でき、しかも、電池は異常反応を起こさず、低温特性が大きく向上することを見出し、本発明を完成させたものである。すなわち、本発明は以下の構成を特徴としている。

【0009】（1） 集電体上に、活物質、導電材およびバインダーを含む合材の層を形成してなる、リチウムイオン二次電池用の正極であって、活物質が、平均粒径が $7\sim 13\mu\text{m}$ の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物と平均粒径が
50 $1\sim 6\mu\text{m}$ の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物とを $1:0.1\sim$

1. 5の割合（重量比）で含む混合物であり、導電材が、平均粒径が1～6 μm の鱗片状黒鉛化炭素と平均粒径が0.5 μm 以下のカーボンブラックとを1:0.01～1の割合（重量比）で含む混合物であり、活物質と導電材の割合（重量比）が1:0.01～0.1であることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

（2）正極、負極、当該正極と負極の間に介在するセパレータ、および、電解液を含むリチウムイオン二次電池であって、正極が、上記（1）記載の正極からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のリチウムイオン二次電池用正極（以下、単に正極ともいう）は、集電体上に、活物質、導電材およびバインダーを含む合材の層を形成してなるものであって、活物質に、平均粒径が7～13 μm のLi-Co系複合酸化物（第1の活物質）と、平均粒径が1～6 μm のLi-Co系複合酸化物（第2の活物質）とを1:0.1～1.5（第1の活物質：第2の活物質）の割合（重量比）で含む混合物を使用し、導電材として、平均粒径が1～6 μm の鱗片状黒鉛化炭素と平均粒径が0.5 μm 以下カーボンブラックとを1:0.01～1（鱗片状黒鉛化炭素：カーボンブラック）の重量比で含む混合物を使用し、活物質と導電材の割合（重量比）を1:0.01～0.1にしたことが特徴である。

【0011】すなわち、本発明の正極では、導電材に平均粒径が1～6 μm の鱗片状黒鉛化炭素を使用することが重要であり、平均粒径が1 μm に満たない鱗片状黒鉛化炭素では、合材層表面は十分に平坦化されず、また、活物質粒子間の導電性が得られにくくなってしまふ。また、平均粒径が6 μm を超えるような鱗片状黒鉛化炭素では、小粒径の活物質の充填阻害が生じる。本発明において、鱗片状黒鉛化炭素の平均粒径は好ましくは2～4 μm であり、特に好ましくは2～3 μm である。

【0012】また、活物質は、比較的粒径が大きいLi-Co系複合酸化物の粒子群（第1の活物質、平均粒径：7～13 μm ）と比較的粒径が小さいLi-Co系複合酸化物の粒子群（第2の活物質、平均粒径：1～6 μm ）との混合物で構成し、その混合比（第1の活物質：第2の活物質）を1:0.1～1.5（重量比）とすることが重要である。当該混合比を離れて第1の活物質の割合が多くなると、合材層の表面の平坦化が十分でなく、また、低温特性が低下する傾向となる。一方、第2の活物質の割合が多くなると、活物質の反応面積が大きくなりすぎることから、電池の安全性が低下する傾向となってしまう。

【0013】本発明において、第1の活物質の平均粒径は好ましくは8～11 μm 、特に好ましくは8～10 μm であり、第2の活物質の平均粒径は好ましくは2～5 μm 、特に好ましくは3～5 μm である。また、第1の

活物質と第2の活物質の混合比は1:0.2～1.0が好ましく、特に好ましくは1:0.2～0.6である。

【0014】また、本発明の正極では、導電材に、前記平均粒径が1～6 μm の鱗片状黒鉛化炭素とともに、平均粒径が0.5 μm 以下のカーボンブラックを使用することが重要であり、当該平均粒径が0.5 μm 以下のカーボンブラックを使用することによって正極合材層の表面の平坦性が一層向上するとともに、優れた低温特性が得られるようになる。

10 【0015】本発明において、当該平均粒径が0.5 μm 以下のカーボンブラックは、平均粒径が80 nm

（0.08 μm ）以下のものが好ましく、また、平均粒径の下限は5 nm（0.005 μm ）以上である。これは平均粒径5 nm（0.005 μm ）未満のものは、合材層形成のためのスラリーの調製作業において凝集が激しく、均質なスラリーを調製できないためである。

【0016】本発明の正極において、活物質と導電材の割合（活物質：導電材）は、通常、1:0.01～0.1（重量比）であり、好ましくは1:0.02～0.07である。この範囲を離れて導電材の割合が少ない場合、合材層の平坦化が十分になされず、また、正極の電気抵抗上昇による電池の放電負荷特性の低下等の問題を生じ、一方、当該範囲を離れて導電材の割合が多くなると、合材層中の活物質の占有率が少なくなり過ぎ、電池の高容量化を実現できない。

【0017】また、導電材における鱗片状黒鉛化炭素とカーボンブラックの割合（重量比）は、1:0.01～1（鱗片状黒鉛化炭素：カーボンブラック）の範囲内に設定することが重要であり、好ましくは1:0.2～0.5である。この範囲を離れて鱗片状黒鉛化炭素の割合が少なくなると、合材層表面が十分に平坦化されず（内部ショートが発生しやすくなり）、また、カーボンブラックの割合が少ないと、良好な低温特性を得ることができなくなり、また、合材層表面の平坦性も低下してしまう。

【0018】本発明において、活物質（第1の活物質および第2の活物質）に使用するLi-Co系複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 や $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ で示されるものが挙げられる。後者の $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ において、Aは0.05～1.5が好ましく、0.1～1.1が特に好ましい。Xは0.01～0.5が好ましく、0.02～0.2が特に好ましい。元素Meとしては、Zr、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Niなどの周期律表の3～10族元素や、B、Al、Ge、Pb、Sn、Sbなどの13～15族元素が挙げられる。

【0019】本発明において、第1の活物質（平均粒径が7～13 μm のLi-Co系複合酸化物）と第2の活物質（平均粒径が1～6 μm のLi-Co系複合酸化物）とは同一組成（同一構成元素で、構成元素の量比が

同一)でも、異なる組成(①同一構成元素で、構成元素の量比が異なるもの、②構成元素が異なるもの)でもよいが、同一組成が好ましく、共に LiCoO_2 であるのが特に好ましい。

【0020】本発明で使用する $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物は、例えば、出発原料となるリチウム化合物とコバルト化合物とを、コバルトとリチウムとの原子比が1:1~0.8:1となるように混合し、その混合物を温度700℃~1200℃の大気雰囲気下で、3時間~50時間加熱するなどして反応させ、さらに反応して出来たものを粉砕して粒状物にする、または、当該粒状物を更に分級して用いる。また、かかる粉砕後の粒状物に400℃~750℃(好ましくは450℃~700℃)程度の温度下で0.5時間~50時間(好ましくは1時間~20時間)程度の熱処理を加えてもよい。かかる熱処理により、粒状物の平均粒径を殆ど変化させずに比表面積を減少させることができ、電池の低温特性および充放電サイクル特性において好ましい結果を与える。当該熱処理は、たとえば、大気雰囲気下や、窒素またはアルゴンといった不活性ガス雰囲気下で行うことができる。但し、雰囲気中に炭酸ガスが存在すると、炭酸リチウムが生じて不純物の含有量が増大するおそれがあるので、炭酸ガスの分圧が10mmHg程度以下の雰囲気下で行うのが好ましい。

【0021】上記の出発原料となるリチウム化合物としては、酸化リチウム、水酸化リチウム、ハロゲン化リチウム、硝酸リチウム、シュウ酸リチウム、炭酸リチウムなどや、これらの混合物が挙げられる。コバルト化合物としては、酸化コバルト、水酸化コバルト、ハロゲン化コバルト、硝酸コバルト、シュウ酸コバルト、炭酸コバルトなどや、これらの混合物が挙げられる。なお、 $\text{Li}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ で示される $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物を製造するのであれば、リチウム化合物とコバルト化合物との混合物に、置換元素の化合物を必要量添加すれば良い。

【0022】本発明において、第1の活物質(平均粒径が7~13 μm の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物)および第2の活物質(平均粒径が1~6 μm の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物)における平均粒径の値は、個数基準分布での体積平均径であり、以下の測定方法で測定した値である。

【0023】最初に、測定対象となる粒状物を、水やエタノールなどの有機液体に投入し、35kHz~40kHz程度の超音波を付与して約2分間分散処理を行う。ここで、測定対象となる粒状物の量は、分散処理後の分散液のレーザ透過率(入射光量に対する出力光量の比)が70%~95%となる量とする。次に、この分散液をマイクロトラック粒度分析計にかけ、レーザー光の散乱により個々の粒状物の粒径(D1、D2、D3...)、および各粒径毎の存在個数(N1、N2、N3...)を計測する。この粒径分布の計測は、観測された散乱強

度分布に最も近い理論強度になる球形粒子群の粒径分布として算出される(粒子は、レーザー光の照射によって得られる投影像と同面積の断面円を持つ球体と想定され、この断面円の直径(球相当径)が粒径として計測される)。平均粒径(μm)は、個々の粒子の粒径(D)と各粒径毎の存在個数(N)とから、下記式により算出される。

【0024】

$$\text{平均粒径}(\mu\text{m}) = (\sum ND^3 / \sum N)^{1/3}$$

10 【0025】本発明において、活物質全体、すなわち、第1の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物と第2の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の混合物は、通常、前記の式で定義される平均粒径が5~13 μm (好ましくは7~11 μm)の範囲で、10%体積径(D10)(測定全粒子の体積割合の合計値に対して、ある粒径以下の体積割合の合計が10%になる粒径値)が2~6 μm 、90%体積径(D90)(測定全粒子の体積割合の合計値に対して、ある粒径以下の体積割合の合計が90%になる粒径値)が15~25 μm の粒度分布を形成する。

20 【0026】本発明において、平均粒径が1~6 μm の鱗片状黒鉛化炭素は、人造物あるいは天然物のいずれも使用できるが、不純物が少なくより好ましい結果が得られる点から人造物が好ましい。

【0027】また、鱗片状黒鉛化炭素の粒径とは、鱗片状黒鉛化炭素を球体と想定したときの断面円の直径(球相当径)を意味し、平均粒径は上述の $\text{Li}-\text{Co}$ 系複合酸化物の場合と同様の方法(マイクロトラック粒度分析計を用いた方法)で測定した、個数基準分布での体積平均径である。

30 【0028】また、鱗片状黒鉛化炭素とともに使用する平粒粒径が0.5 μm 以下のカーボンブラックの粒径は、カーボンブラックの粒子を球体と想定したときの断面円の直径(球相当径)であり、平均粒径は電子顕微鏡を用いて測定したものである。すなわち、最初に視野に粒子が20個以上入るよう倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影し、次に、写真に写った各粒子の像の面積を算出し、さらにこの算出された面積から同面積を持つ円の直径を算出して、この直径を粒子の粒径とし(この直径の断面円をもつ球体からなる粒子を想定し、該球体の直径を粒径とし)、測定個数(20個)による平均値を計算して平均粒径とする。

【0029】平均粒径が0.5 μm 以下のカーボンブラックは、市販品をそのまま使用できるが、平均粒径が0.5 μm を超えるようなもの(市販品)であっても、公知の粉砕機(例えば、湿式超微粒分散粉砕機等)で粉砕して(さらに必要に応じて分級し)、平均粒径を0.5 μm 以下の微粉体にして使用することもできる。好ましい例として、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、イクストラコンダクティブファーネスブラック等が挙げられるが、オイルファーネスブラックが特に

好ましい。

【0030】本発明の正極は、上記特定の活物質および特定の導電材と、高分子バインダーと、溶媒とを混合してスラリーを調製し、該スラリーを集電体（片面または両面）上に塗工し、次いで乾燥して合材層を形成し、さらに該合材層に圧延処理を施すことにより作製される。

【0031】上記高分子バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどが好適であり、これらの中でもポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0032】合材層（スラリー）中の高分子バインダーの量は、活物質100重量部に対して、一般に、1～10重量部、好ましくは2～5重量部である。高分子バインダーが1重量部未満である場合、合材層を構成する材料間の結合が不十分となり、合材層が集電体から欠落し、充放電特性が低下してしまう。また、高分子バインダーが10重量部を超えると、合材層（正極）の電気抵抗値が上昇して、低温特性の低下する傾向となり、好ましくない。

【0033】スラリーの調製は、通常、活物質、導電材および高分子バインダーを適当な溶媒とともに混練することで行われる。溶媒は特に限定されないが、N-メチル

$$\text{圧延率 (\%)} = (h_1 - h_2) \times 100 / (h_1 - h_3) \quad (11)$$

【0037】なお、圧延処理における温度が上記の範囲よりも低い場合、圧延により合材層に割れ（ひび割れ）が生じやすく、好ましくない。また、高い場合は、電解液の含浸が十分に進行せず、抵抗増大をもたらす、好ましくない。また、圧延処理における圧延率が、上記の範囲よりも小さい場合、正極（電極）厚みを十分に小さくできないので、所定サイズの電池缶への収納が困難になる。

【0038】このようにして得られる本発明の正極は、合材層は、最大厚み部分と最小厚み部分の厚みの差が10μm以下の平坦性の優れたものとなる。なお、ここでの最大厚み部分と最小厚み部分の厚みの差とは、正極（電極）の断面をSEM観察して写真を撮り、その写真に写った合材層の最大厚み部分と最小厚み部分の厚みをノギスで測り、その差を求めたものである。なお、写真は正極（電極）の任意の5点の断面について撮影し、かかる5点における最大厚み部分と最小厚み部分の厚みの差の平均値を計算する。

【0039】本発明の正極に使用する集電体としては、たとえばアルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどで形成された箔やエキスパンドメタルなど従来と同様のものが利用できる。なお、集電体が箔や穴あき箔の場合は、その厚みは通常5～100μm程度であり、好ましくは10～50μm程度である。集電体がエキスパンドメタルの場合は、その厚みは通常25～300μm程度であり、好ましくは30～150μm程度である。

*ルビロリドンが好ましい。また、混練は、例えば、ブラネタリディスバ混練装置（浅田鉄工所製）などの従来公知の混練装置で行われる。

【0034】スラリーの集電体上への塗工は、コンマロールタイプやダイコートタイプの従来公知の塗工機により行われ、スラリーの乾燥は、集電体上に塗工されたスラリーを、集電体とともに温風乾燥炉などの乾燥装置を使用して、80～200℃、好ましくは、100～180℃の温度範囲で、2～5分間乾燥させる。

【0035】なお、スラリーの塗工量は、目的とする電池の容量によって異なるが、集電体の単位面積当たりの乾燥後の付着量（合材の付着量）で示すとして、一般に、30～100mg/cm²程度である。

【0036】乾燥後の合材層の圧延（圧縮）処理は、圧延プレス機などを用いて、正極（集電体+合材層）全体を圧延することで行われる。圧延条件は、一般に、圧延温度を20～100℃とし、圧延率が10～60%（好ましくは20～50%）となるように行う。ここで、圧延温度は合材層の温度であり、圧延率とは、圧下率などとも呼ばれる圧延の加工度を表す尺度であり、圧延前の正極板（集電体+合材層）の厚みをh₁、圧延後の正極板（集電体+合材層）の厚みをh₂、集電体の厚みをh₃とすると、下記式（11）で算出される。

【0040】本発明のリチウムイオン二次電池は、前記説明した本発明の正極を用いて構成される。負極、電解液、セパレータ等の正極以外の電池の構成要素は特に限定されず、公知のものを常法に従って使用することができ。

【0041】負極は集電体上に、活物質および結着剤を含む合材の層が形成されて構成されるが、活物質としては、黒鉛類（天然、人造）、カーボンブラック、非晶質炭素材（ハードカーボン、ソフトカーボン）、活性炭等の公知のリチウム二次電池の負極用活物質として使用されている粒状の炭素材を使用できる。これらのうちでも、黒鉛類が好ましく、人造黒鉛（黒鉛化炭素）が特に好ましい。また、黒鉛類においては、粒状物以外に繊維状のものを用いることができ、該繊維状黒鉛炭素は直線状でもカーブ状でもよく、その大きさは特に限定されないが平均繊維長が1～100μmのものが好ましく、平均繊維長が3～50μmのものが特に好ましい。また、繊維状黒鉛化炭素のアスペクト比（平均繊維長/平均繊維径）は1～5が好ましく、特に好ましくは3～5である。

【0042】かかる繊維状黒鉛化炭素の大きさ（繊維径、繊維長）は、電子顕微鏡を用いて測定できる。すなわち、視野に繊維が20本以上入るよう倍率を設定して電子顕微鏡写真を撮影し、写真に写った各繊維の繊維径および繊維長をノギス等で測定することで行うことができる。なお、繊維長の測定は、繊維が直線状の場合であ

れば、一端と他端との最短距離を測定することにより行えば良い。但し、繊維がカール等している場合であれば、繊維上の最も互いに離れる任意の二点を取り、この二点間の距離を測定し、これを繊維長とすれば良い。なお、平均繊維径、平均繊維長さは測定個数の個数平均値である。

【0043】結着剤には、従来からリチウム二次電池の負極の活物質層に使用されている結着剤、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等のフッ素樹脂、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の高分子材料が使用される。

【0044】負極の合材層中の活物質の量（集電体の単位面積当りの活物質の存在量）は、通常、 $3 \sim 30 \text{ mg/cm}^2$ 程度、好ましくは $5 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ 程度である。また、合材層における活物質と結着剤の割合は重量比（活物質：結着剤）で一般に $80:20 \sim 98:2$ である。

【0045】電解液は粘度を 3 cps 以下に調製したものが好ましく、当該粘度が 3 cps 以下の電解液は、ジエチルカーボネート（DEC）およびエチルメチルカーボネート（EMC）から選ばれる少なくとも一種と、エチレンカーボネート（EC）と、プロピレンカーボネート（PC）と、ジメチルカーボネート（DMC）との混合溶媒によって達成するのが好ましい。

【0046】このとき、エチレンカーボネート（EC）およびプロピレンカーボネート（PC）の合計量を全体の 25 体積％以下にするのが好ましく、具体的組成としては、例えば、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種を 25 体積％～ 50 体積％（好ましくは 30 体積％～ 35 体積％）、エチレンカーボネートを 4 体積％～ 20 体積％（好ましくは 6 体積％～ 18 体積％）、プロピレンカーボネートを 3 体積％～ 17 体積％（好ましくは 5 体積％～ 15 体積％）、ジメチルカーボネートを 40 体積～ 60 体積％（好ましくは 45 体積％～ 55 体積％）が挙げられる。

【0047】ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートから選ばれる少なくとも一種においては、上記混合比が 25 体積％未満であると、電解液の凝固点が増大して、特に -20°C 以下の低温下において、電池の内部抵抗を増大させ、充放電サイクル特性および低温特性を低下させることがあり好ましくない。一方、上記混合比が 50 体積％を超えると電解液の粘度が増大して電池の内部抵抗を増大させ、充放電サイクル特性を低下させることがあり好ましくない。

【0048】エチレンカーボネートにおいては、上記混合比が 4 体積％未満であると、負極板表面で安定な皮膜が形成されにくく、サイクル特性を低下させる恐れがあ

り好ましくない。また上記混合比が 20 体積％を超えると、電解液の粘度が増大して電池の内部抵抗を増大させ、充放電サイクル特性が低下させることがあり好ましくない。

【0049】プロピレンカーボネートにおいては、上記混合比が 3 体積％未満であると充放電サイクルに伴うインピーダンスの増加の抑制効果が小さくなり、サイクル特性を低下させる恐れがあり好ましくない。上記混合比が 17 体積％を超えると、電解液の粘度が増大して電池の内部抵抗を増大させ、充放電サイクル特性を低下させることがあり好ましくない。

【0050】ジメチルカーボネートにおいては、上記混合比が 40 体積％未満であると電解液の粘度が増大して電池の内部抵抗を増大させ、充放電サイクル特性を低下させることがあり好ましくない。上記混合比が 60 体積％を超えると、電解液の揮発が容易に進行し、高温特性が低下する傾向にあるため好ましくない。

【0051】電解液に溶解させるリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ などが挙げられる。これらのうち一種のみを用いても良いし、二種以上を用いても良い。解離定数が大きく、熱安定性が高く、又毒性が少ない点から、これらのうち LiPF_6 が好ましく用いられる。

【0052】電解液に溶解させるリチウム塩を増加させることは、常温以上においては、限界電流密度を増加させる点から有効といえる。しかし、低温下では、塩の解離に限界がある。そのため、リチウム塩を増量しても電荷を運ぶのに有効なリチウム塩の増加は望めず、逆に、電解液の粘度を増加させ、リチウムイオンの拡散速度を遅くしてしまい、結果、低温特性を低下させてしまう。従って、リチウム塩の濃度は $0.5 \text{ mol/L} \sim 1.5 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $0.7 \text{ mol/L} \sim 1.2 \text{ mol/L}$ となるように電解液を調製するのがよい。

【0053】セパレータには、ポリオレフィンセパレータ等の従来からリチウム二次電池で使用されている公知のセパレータが使用される。ここで、セパレータは多孔質状のものでも、実質的に孔形成を行っていないセパレータ（中実のセパレータ）でもよい。また、ポリオレフィンセパレータはポリエチレン（PE）層単体やポリプロピレン（PP）層単体のものでもよいが、ポリエチレン層とポリプロピレン層とを積層したタイプが好ましい。積層タイプの場合、その積層数や積層パターンは特に限定されないが、内部ショートをより高いレベルで防止する観点からは、PP/PE/PP等の3層タイプが好適である。セパレータの厚みは、電池の形態によっても異なるが、一般に $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度である。本発明では、電池を小型化（薄型化）するために、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の比較的薄い厚みのセパレータを使用しても、内部ショートの発生を十分に防止することができる。

【0054】電池の形態は特に限定されない。従来からリチウム二次電池で使用されている公知のものを使用でき、例えば、Fe、Fe(Niメッキ)、SUS、アルミ、アルミ合金等の金属からなる円筒缶、角筒缶、ボタン状缶等や、ラミネートフィルム等のシート状の外装材が使用される。ラミネートフィルムとしては、銅、アルミニウム等の金属箔の少なくとも片面にポリエステル、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂ラミネート層が形成されたものが好ましい。

【0055】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に示す。

実施例1

【正極】平均粒径 $10\mu\text{m}$ の LiCoO_2 （第1の活物質）65重量部、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 （第2の活物質）28重量部、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛化炭素（第1の導電材）3重量部、平均粒径 40nm （ $0.04\mu\text{m}$ ）のオイルファーンエスブラック（第2の導電材）1重量部およびポリフッ化ビニリデン（結着剤）3重量部を、分散溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンとともに混練（混合）してスラリーを調製し、該スラリーを集電体であるアルミニウム箔（幅 55mm 、長さ 600mm ）の両面上に塗布し、乾燥して合材層を形成し、さらに圧延処理（圧延温度： 30°C 、圧延率： 40% ）を施して、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の正極を完成させた。

【0056】【負極】活物質としての黒鉛化炭素繊維（平均繊維径 $8\mu\text{m}$ ）100重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部を、分散溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンとともに混合してスラリー化し、このスラリーを集電体となる幅 57mm 、長さ 600mm の銅箔の両面に塗布し、乾燥して合材層を形成し、さらに圧延処理を施して、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の負極を完成させた。

【0057】【リチウム二次電池の組立】ジェチルカーボネート4体積%と、エチルメチルカーボネート29体積%と、プロピレンカーボネート9体積%と、エチレンカーボネート11体積%と、ジメチルカーボネート47体積%とからなる混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/L溶解して電解液を調製した。そして、上記作成した正極と負極とを、ポリプロピレン-ポリエチレン複合セパレータ（全体厚み $20\mu\text{m}$ 、積層構成PP/PE/PP）を介して捲回し、これを円筒型の電池缶（外径 18mm 、内径 17.5mm 、高さ 65mm ）に収容し、この後、正極と負極との間に電解液を含浸させて、リチウム二次電池を完成させた。

【0058】実施例2

第1の活物質を平均粒径 $8\mu\text{m}$ の LiCoO_2 65重量部に、第2の活物質を平均粒径 $3\mu\text{m}$ の LiCoO_2 28重量部にそれぞれ変更した以外は実施例1に準拠し

て、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の正極を作製した。そして、この正極以外の構成は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0059】実施例3

第1の活物質（平均粒径 $10\mu\text{m}$ の LiCoO_2 ）の量を79重量部に変更し、第2の活物質（平均粒径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 ）の量を14重量部にそれぞれ変更した以外は実施例1に準拠して、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の正極を作製した。そして、この正極以外の構成は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0060】実施例4

第1の活物質（平均粒径 $10\mu\text{m}$ の LiCoO_2 ）の量を43重量部に変更し、第2の活物質（平均粒径 $5\mu\text{m}$ の LiCoO_2 ）の量を50重量部にそれぞれ変更した以外は実施例1に準拠して、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の正極を作製した。そして、この正極以外の構成は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0061】比較例1

活物質に平均粒径 $20\mu\text{m}$ の LiCoO_2 91重量部を使用し、導電材に平均粒径 $6\mu\text{m}$ の球状黒鉛化炭素（第1の導電材）5重量部と平均粒径 40nm （ $0.04\mu\text{m}$ ）のオイルファーンエスブラック（第2の導電材）1重量部を使用し、その他は実施例1に準拠して、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の正極を作製した。そして、この正極以外の構成は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0062】比較例2

第1の導電材を平均粒径 $6\mu\text{m}$ の球状黒鉛化炭素3重量部に変更した以外は、実施例1に準拠して、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の正極を作製した。そして、この正極以外の構成は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0063】比較例3

第1の導電材に平均粒径 $5\mu\text{m}$ の塊状黒鉛化炭素3重量部に変更した以外は、実施例1に準拠して、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の正極を作製した。そして、この正極以外の構成は実施例1と同様にして電池を作製した。ここで塊状黒鉛化炭素の「塊状」とは、岩石のような規則性のない凹凸を表面に有する塊を意味している。

【0064】比較例4

平均粒径 40nm （ $0.04\mu\text{m}$ ）のオイルファーンエスブラック（第2の導電材）を使用しない代わりに、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛化炭素（第1の導電材）の配合量を4重量部に変更した以外は、実施例1に準拠して、全体厚みが $150\mu\text{m}$ の正極を作製した。そして、この正極以外の構成は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0065】以上の各実施例および各比較例で作製したリチウムイオン二次電池につき、以評価試験を行った。その結果を表1に示す。なお、表1中の圧延負荷（ t/cm ）は、圧延時の電極（正極）にかかる荷重（T）を電極幅（W）で割った値であり、圧延荷重は圧延装置に

付設されている圧延荷重計より得たものである。また、電極幅(W)は電極の進行方向と直交する方向(圧延ロールの軸心方向)における幅である。この圧延負荷が小さいほど、圧延時に正極(電極)にかかる負荷が小さく、作業性が良いことを意味する。

【0066】〔電池の初期容量〕20℃の環境下で、定電流-定電圧充電(2000mA、4.2V)後、定電流放電(400mA、カットオフ電圧:3V)を行い、放電時間×電流より容量[mA・H]を求める。

【0067】〔低温特性試験〕室温で充電を行なった後、これを-20℃の大気雰囲気中に6時間放置する。なお、ここでの充電は上記の初期容量の測定の際のそれと同じである。次に、この-20℃の大気雰囲気中で1C(2000mAh)/3Vカットオフで放電を行い、その時の放電時間×電流より放電容量[mA・H]を求める。

【0068】〔内部ショート試験〕電池100個を4.2Vに満充電して2週間放置し、放置後の電圧を測定す

る。足切り基準(放置後の電圧が4V以下)として、そのような電池の個数をn1とする。そして、(100-n1)個の電池の平均電圧をVnとしたとき、Vnよりも10mV電圧が低い電池の個数n2とし、下記式により不良率(=内部ショート発生率)を計算する。

$$\text{不良率}(\%) = [(n1 + n2) / 100] \times 100$$

【0069】〔釘刺し試験(安全性試験)〕1.5Aで電圧が4.3Vとなるまで充電し、充電後直ちに外径3mmの釘を、各リチウムイオン二次電池の正極端子と負極端子との間の略中央辺りにおいて4cm/秒の速度で刺し込んで電池を貫通させ、10本中での発火本数を調べる安全性の試験を行った。10本中、1本でも発火したものは不合格(×)とし、10本とも発火しなかったものを合格(○)とした。

【0070】以上の試験結果が下記表1である。

【0071】

〔表1〕

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
	平均 粒径 (μm)	配合量 (重量%)	平均 粒径 (μm)	配合量 (重量%)	平均 粒径 (μm)	配合量 (重量%)	平均 粒径 (μm)	配合量 (重量%)	平均 粒径 (μm)	配合量 (重量%)	平均 粒径 (μm)	配合量 (重量%)	平均 粒径 (μm)	配合量 (重量%)	平均 粒径 (μm)	配合量 (重量%)
第1の活物質	10	65	8	65	10	79	10	43	20	91	10	65	10	65	10	65
第2の活物質	5	28	3	28	5	14	5	50	なし		5	28	5	28	5	28
第1の導電材 (形状)	2	3	2	3	2	3	2	3	6	5	6	3	5	3	2	4
第2の導電材	(鱗片) 0.04	1	(鱗片) 0.04	1	(鱗片) 0.04	1	(鱗片) 0.04	1	(球状) 0.04	1	(球状) 0.04	1	(塊状) 0.04	1	(鱗片)	
結着剤(PVdF)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
初期容量(mAh)	2000		2000		2000		2000		2000		2000		2000		2000	
-20℃/2A放電(mAh)	1800		1840		1700		1850		1300		1400		1400		1300	
内部ショート発生率(%)	1		1		2		1		30		10		15		5	
圧延負荷(t/cm)	1.3		1.1		1.5		1		3(箔切れ)		2.5(箔切れ)		2.5		1.5	
釘刺し試験	○		○		○		○		○		○		○		○	

【0072】表中、比較例1、2の圧延負荷における(箔切れ)とは、圧延過程で箔の切断や破損が生じたことを意味する。

【0073】

【発明の効果】以上の説明により明らかなように、本発 50

明のリチウムイオン二次電池用の正極を使用することにより、高容量で優れた低温特性を示し、しかも、内部ショートおよび異常反応が起こりにくい、高性能かつ高信頼性のリチウム二次電池を実現することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 聖司
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内
(72)発明者 木津 賢一
兵庫県伊丹市池尻4丁目3番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

F ターム(参考) SH029 AJ03 AJ12 AK03 AL07 AL08
AM03 AM05 AM07 EJ04 EJ12
HJ01 HJ05
SH050 AA06 AA08 AA15 BA17 CA08
CB08 CB09 DA10 DA11 EA09
EA10 EA24 HA01 HA05

